

No active trail

DELPHION**Select CR** **Stop**[Log Out](#) [Work Files](#) [Saved Searches](#)**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Derwent Record[Email](#)View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: [Add to Work File](#): [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Process for purifying candle filters and membrane devices used for purifying water in power stations, comprises adding hydrogen peroxide to the water stream and positioning a fixed catalyst directly before the filter or membrane element**

Original Title:  [EP1172335A1](#): Process for cleaning candle filters and membrane systems

Assignee: **E. ON KRAFTWERKE GMBH** Non-standard company
E.ON ENG GMBH Non-standard company

Inventor: **GEISSLER K; NEBAUER G; SCHALLERT B;**

Accession/
Update: **2002-091864 / 200213**

IPC Code: **C02F 1/44 ; B01D 61/00 ; C02F 1/72 ;**

Derwent Classes: **D15;**

Manual Codes: **D04-A01(Purification of water [general])**

Derwent Abstract: **(EP1172335A) Novelty - Process for purifying candle filters and membrane devices comprises:**

(1) arranging a fixed catalyst directly before the filter or membrane element; and
(2) adding hydrogen peroxide to the water stream to be purified at a point before the catalyst or membrane element.

Use - Used for purifying candle filters and membranes used in water purification in power stations.

Advantage - Organic, macromolecular compounds and/or biomass can be removed.

Dwg.0/0

Family: **PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code**

 [EP1172335A1](#) * 2002-01-16 200213 6 German C02F 1/44

Des. States: (R) AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

Local appls.: [EP2001000116516](#) Filed:2001-07-07 (2001EP-0116516)

INPADOC
Legal Status:

[Show legal status actions](#)

First Claim:
[Show all claims](#)

1. Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, dadurch gekennzeichnet, dass man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/oder dem Membranelement zusetzt.

Priority Number:

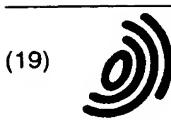
Application Number	Filed	Original Title
DE2000001033686	2000-07-11	

Title Terms:

PROCESS PURIFICATION CANDLE FILTER MEMBRANE DEVICE PURIFICATION
WATER POWER STATION COMPRIZE ADD HYDROGEN PEROXIDE WATER
STREAM POSITION FIX CATALYST FILTER MEMBRANE ELEMENT

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches: [Boolean](#) | [Accession/Number](#) | [Advanced](#)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 172 335 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.01.2002 Patentblatt 2002/03

(51) Int Cl.7: C02F 1/44, C02F 1/72,
B01D 61/00

(21) Anmeldenummer: 01116516.4

(22) Anmeldetag: 07.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 11.07.2000 DE 10033686

(71) Anmelder:
• E.On Engineering GmbH
45896 Gelsenkirchen (DE)
• E.ON Kraftwerke GmbH
30457 Hannover (DE)

(72) Erfinder:
• Geissler, Klaus-Peter
06246 Bad Lauchstädt (DE)
• Nebauer, Günter
45768 Marl (DE)
• Schallert, Bernd Dr.
46348 Raesfeld (DE)

(74) Vertreter: Cohausz & Florack
Patentanwälte Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)

(54) Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysa-

tor unmittelbar vor einem Filter oder einem Membran-
element anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzu-
bereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator und/
oder dem Membranelement zusetzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Aufbereitung von Wasser unter Verwendung von Wasserstoffperoxid.

5 [0002] Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser zu voll entsalztem Wasser, beispielsweise in Kraftwerken, werden immer häufiger Umkehrosmoseanlagen zur Teilentsalzung eingesetzt. Dabei führen im Rohwasser enthaltene Mikroorganismen und makromolekulare Zusatzstoffe, wie sie als Flockungshilfsmittel für die Rohwasserreinigung eingesetzt werden, zur Verblockung der Trennmembranen und der üblicherweise vorgeschalteten Schutzfilter. Makromolekulare Flockungsmittel sind beispielsweise Polyelektrolyte auf der Basis von Polyacrylamid, Polyacrylat, Polyethylenamin und Polyethylenoxid. Durch die Verblockung der Trennmembranen und Schutzfilter sinkt die Durchsatzleistung und die Trennwirkung verschlechtert sich. Diese Problematik ist beschrieben in VGB KraftwerksTechnik 8/99, 77-80.

10 [0003] Es ist bekannt, zur Entkeimung des Rohwassers Oxydationsmittel wie Natriumhypochlorit oder Chlordioxid anzuwenden. Diese Mittel dürfen jedoch nicht auf die Oberflächen von Membranelementen gelangen, da die oxidierende Wirkung zu einer Zerstörung der meist aus Polymerwerkstoffen bestehenden Membranen führt. Eine vorherige 15 Entkeimung mit anschließender Reduzierung des Oxydationsmittels hat daher nur eine beschränkte Wirkung, da ein einmal begonnenes biologisches Wachstum auf und zwischen den Membranen nicht mehr beeinflußt wird.

[0004] Außerdem stellen diese Oxydationsmittel und deren Reaktionsprodukte wie adsorbierbare organische Halogene (AOX) Wasserschadstoffe dar.

20 [0005] Es ist ferner bekannt, Wasserstoffperoxid in Kombination mit Silbersalzen dem Rohwasser in Umkehrosmoseanlagen zuzusetzen. Dabei treten jedoch bereits nach kurzer Behandlungsdauer Teilschädigungen der Umkehrosmosemembranen auf, so daß deren Trennwirkung verschlechtert und die Lebensdauer verringert wird.

25 [0006] Es ist auch versucht worden, zur Beseitigung der organischen Verschmutzungen saure, neutrale und alkalische, gegebenenfalls Tenside und Enzyme enthaltende Reinigungsmittel dem Rohwasserstrom zuzusetzen. Dies führt jedoch nur zu einer vorübergehenden Verbesserung der Durchsatzleistung. Fest haftende Ablagerungen, wie sie vor allem durch Flockungshilfsmittel hervorgerufen werden, können auf diese Weise nicht beseitigt werden.

30 [0007] Die DE 198 07 155 A1 betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwasser durch Kombination einer homogenen katalytischen Oxidation mittels Wasserstoffperoxid mit einem Membrantrennverfahren. Die Membran dient einer sogenannten Nanofiltration, bei der als Permeat ein sogenanntes behandeltes Abwasser anfällt. Die DE 196 10 345 C1 betrifft einen Katalysator zur Oxidation von Abwasserverunreinigungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. Der Katalysator wird erhalten durch thermische Behandlung einer aus Kobalt, Nickel, Wolfram und Chrom bestehenden Masse, die gegebenenfalls weitere Metalle enthalten kann. Dieser Katalysator kann in Form von Draht, Blech, Spänen oder Pulver vorliegen.

35 [0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von Rohwasser bereitzustellen, mit dem Beläge aus organischen, makromolekularen im Rohwasser enthaltenen Verbindungen und/oder Biomasse auf Filtern und Trennmembranen von Filtern oder Membranelementen in einfacher Weise entfernt werden können. Ferner soll die Neubildung solcher Beläge verzögert oder ganz vermieden werden.

40 [0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, wobei man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filterelement oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wasserstrom vor dem Katalysator zusetzt.

45 [0010] Wesentliches Merkmal des erfindungsgemäß Verfahrens ist, daß der Katalysator in unmittelbarer Nähe zu den ansonsten bekannten Filtern und/oder Membranelementen angeordnet ist. Der Katalysator kann beispielsweise in Form eines Netzes oder eines Gitters um das Filterelement herum angeordnet sein. Im Falle einer Membrananlage sollte der Katalysator unmittelbar vor derselben angeordnet sein. In jedem Fall muß die Anordnung des Katalysators so erfolgen, daß am Ort der möglichen Verschmutzung ausreichend Hydroxylradikale bereitgestellt werden, um die erfindungsgemäß gewünschte Entfernung von Ablagerungen oder Vorbeugewirkung zu bewirken. Andererseits darf der Katalysator nicht direkt an der Membran anliegen, da sonst die freigesetzten Hydroxylradikale die Membran angreifen würden. Zur Definition der Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran soll beispielhaft eine Zeit von etwa 15 Sekunden herangezogen werden, die das zu behandelnde Material benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

50 [0011] Die erfindungsgemäß geeigneten Katalysatoren sind solche, die aus Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale freisetzen können wie Metallkatalysatoren. Erfindungsgemäß geeignete Metallkatalysatoren können Schwermetallkatalysatoren sein oder Katalysatoren aus Metalllegierungen. Ein geeigneter Katalysator besteht beispielsweise aus einer Co-W-Cr-Legierung, insbesondere 10 bis 60 Masse% Cobalt, 5 bis 50 Masse% Nickel, 5 bis 20 Masse% Wolfram und 5 bis 25 Masse% Chrom. Der Katalysator kann in Form eines Geflechts einer Maschenweite von etwa 5 mm vorliegen. Zur Erzielung der erfindungsgemäß gewünschten Wirkung wird dieses Geflecht über einen Filter in Form einer Kerze gezogen.

55 [0012] Wasserstoffperoxid wird dem Rohwasser vorzugsweise im Überschuß zugesetzt. Die Dosierung von Was-

EP 1 172 335 A1

serstoffperoxid kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Dosierung kann derart erfolgen, dass die Konzentration von H_2O_2 im Rohwasser 2 bis 10 g/m³ beträgt.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Wasseraufbereitungsanlage durchgeführt werden und wird nachfolgend beispielhaft erläutert.

5 [0014] Mechanisch geklärtes Rohwasser wird darin der Entkarbonisierungsanlage zugeführt. In getrennten Behandlungsstufen werden $FeClSO_4$, Calciumhydroxid und Flockungshilfsmittel zugesetzt. Der pH-Wert in der Entkarbonisierungseinheit beträgt etwa 10. Anschließend werden Wasser und Schlamm getrennt und der Schlamm in die Kalkmilcheinspeisung rückgeführt. Das aus der Entkarbonisierungsstufe kommende Rohwasser wird zur Verbesserung der Flockung erwärmt und der sauren Flockung zugeführt. Die Erwärmung kann beispielsweise auf eine Temperatur von etwa 20 bis 25 °C vorgenommen werden. Hier erfolgt in unterschiedlichen Stufen die Zugabe von $FeClSO_4$ und NaOH und Flockungshilfsmitteln. Der pH-Wert in dieser Einheit beträgt etwa 4. Hier erfolgt eine weitere Verringerung der Trübstoffe durch Einbindung organischer Bestandteile in die Eisenflocken. Durch den pH-Sprung in den sauren oder schwachsäuren Bereich im Ablauf werden Bakterien inaktiviert und zusammen mit den geflockten Stoffen ausgetragen. Nach Trennung des Rohwassers von den geflockten Stoffen wird dieses durch ein Kiesfilter geleitet.

10 [0015] Trübungsmessungen an verschiedenen Stufen der bisher erläuterten Aufbereitung zeigten, dass bereits die Entkarbonisierung eine Verringerung der Trübstoffe um etwa 90% schaffte. Die nachgeschaltete Fe(III)-Flockung und auch die Kiesfiltration senkten die Trübungswerte auf etwa 1% des Ausgangswerts. Die zweite Flockungsstufe setzte auch den DOC-Gehalt (dissolved organic carbon) weiter herab. Über die beiden Flockungsstufen wurde das DOC-Niveau um etwa 50% vermindert.

15 [0016] Dem aus dem Kiesfilter abfließenden Rohwasser wird Wasserstoffperoxid zugesetzt. Es erfolgt eine Durchmischung des Rohwassers mit H_2O_2 . Der Rohwasserstrom weist eine Konzentration von etwa 6mg/l H_2O_2 auf.

[0017] Das H_2O_2 enthaltende Wasser wird über erfindungsgemäße Kerzenfilter geleitet, bei denen der Katalysator in Form eines Geflechts um den Kerzenfilter herum angeordnet ist.

20 [0018] Die Entfernung des Katalysators von der Umkehrosmosemembran ist derart eingestellt, daß das zu behandelnde Material eine Zeit von etwa 15 Sekunden benötigt, um vom Katalysator bis zur Membran zu gelangen.

[0019] Der Abstrom aus den Kerzenfiltern wird zur Entsalzung über eine zweistufige Umkehrosmoseanlage und das entsalzte Wasser anschließend einem Permeatbecken zugeführt.

25 [0020] Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel weiter erläutert.

30 BEISPIEL

[0021] In diesem Beispiel wird die Behandlung einer Kesselspeisewasseraufbereitung mit Kerzenfilter und zweistufiger Umkehrosmoseanlage wie in der Fig. 1 dargestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben.

35 [0022] Ein unmittelbar im Zulauf vor der Umkehrosmoseanlage befindlicher Kerzenfilter wurde mit einem erfindungsgemäß geeigneten Katalysator ausgerüstet. Die 105 Filterkerzen des Kerzenfilters waren mit einem Drahtgestrick aus einer Co-W-Cr-Legierung (55% Cobalt, 15% Wolfram, 20% Chrom) mit einer Maschenweite von etwa 5 mm überzogen.

[0023] Die Anlage befand sich zu Versuchsbeginn trotz Vorentkeimung mit Natriumhypochlorit und kurzer Reinigungsintervalle mit üblichen Reinigungsmitteln in einem stark verschmutzen Zustand, der in den nachfolgenden Tabellen als Druckdifferenz über dem Kerzenfilter oder der Umkehrosmoseanlage der Aufbereitungsanlage angegeben ist.

Zu Beginn des Versuchs		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,7
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,08	2,4
Reinigungsintervall	Wochen	3...4	3...4

50 [0024] Über eine Dosierpumpe wurde dem vorgereinigten Rohwasser Wasserstoffperoxid als 30%ige Lösung in einer Menge zugegeben, dass sich ein Redox-Potential von etwa 300 mV einstellte, dies entsprach einer Konzentration von 3 bis 6 g/m³ H_2O_2 im Rohwasserstrom. Nach einer Betriebszeit von sechs Wochen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ergab sich folgendes Bild:

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,25	2,5
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	keine	2,0

EP 1 172 335 A1

(fortgesetzt)

Nach sechs Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Reinigungsintervall	Wochen	Reinigung	6

5

Nach 20 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,3
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	1,9
Reinigungsintervall	Wochen	8	16

10

Nach 30 Wochen		Kerzenfilter	Umkehrosmose
Druckdifferenz vor Reinigung	bar	0,5	2,1
Druckdifferenz nach Reinigung	bar	0,06	keine
Reinigungsintervall	Wochen	8	Reinigung

15

20

[0025] Die Salzrückhaltung war im gesamten Versuchszeitraum größer als 98,5%.

[0026] Nach einer Versuchsdauer von 30 Wochen kann festgestellt werden, dass es durch das erfundungsgemäße Verfahren gelingt, auf Polymermembranen festhaftende Beläge zu beseitigen, was sich in der deutlichen Absenkung des Differenzdruckniveaus über der Umkehrosmose zeigt. Es gelingt ferner, die Neuverschmutzung soweit einzuschränken, dass sich die Durchsatzleistung zwischen den Reinigungsvorgängen für die Umkehrosmose mindestens vervierfacht. Es ist keine Beeinträchtigung der Trennleistung der Umkehrosmose zu beobachten, weshalb eine Verringerung der Lebensdauer der Membranen bisher nicht absehbar ist. Schließlich kann auf den Einsatz wassergefährdender Stoffe zur Entkeimung verzichtet werden.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Kerzenfiltern und Membrananlagen bei der industriellen Wasseraufbereitung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** man einen festen Katalysator unmittelbar vor einem Filter oder einem Membranelement anordnet und Wasserstoffperoxid dem aufzubereitenden Wassstrom vor dem Katalysator und/oder dem Membranelement zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Wasserstoffperoxid kontinuierlich zuführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Konzentration an Wasserstoffperoxid im Rohwasser auf 2 bis 10 g/m³ einstellt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man hinter der Zuführung von Wasserstoffperoxid in das aufzubereitende Rohwasser eine Mischkammer anordnet.

45

50



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 198 07 155 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. September 1999 (1999-09-09) * Seite 2, Zeile 34-38 * * Abbildung 1 * * Ansprüche 9,10 * -----	1,2,4	C02F1/44 C02F1/72 B01D61/00
A	WO 99 15256 A (BESEMER ARIE CORNELIS ; JETTEN JAN MATTHIJS (NL); BROENS LUTE (NL);) 1. April 1999 (1999-04-01) * Ansprüche 1,2,5 * -----	1-4	
A	DE 31 34 050 A (KOEHLER CHEMIE DR FRANZ) 10. März 1983 (1983-03-10) * Ansprüche * -----	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 312 (C-523), 24. August 1988 (1988-08-24) & JP 63 080804 A (TORAY IND INC), 11. April 1988 (1988-04-11) * Zusammenfassung * -----	1-4	
A	US 4 278 548 A (BETTINGER GEORGE E ET AL) 14. Juli 1981 (1981-07-14) * Anspruch 1 * -----	1-4	B01D C02F
A	DE 198 12 591 A (DEGUSSA) 30. September 1999 (1999-09-30) * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 68 * * Seite 3, Zeile 49 - Zeile 50 * -----	1-4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	17. Oktober 2001	Miebach, V	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 6516

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19807155	A	09-09-1999	DE	19807155 A1	09-09-1999	
			AU	2621399 A	06-09-1999	
			WO	9942407 A1	26-08-1999	
			EP	1056687 A1	06-12-2000	
WO 9915256	A	01-04-1999	NL	1007086 C2	22-03-1999	
			AU	9190198 A	12-04-1999	
			WO	9915256 A1	01-04-1999	
DE 3134050	A	10-03-1983	DE	3134050 A1	10-03-1983	
JP 63080804	A	11-04-1988		KEINE		
US 4278548	A	14-07-1981	AT	16461 T	15-11-1985	
			AU	534310 B2	19-01-1984	
			AU	6152980 A	05-03-1981	
			CA	1141049 A1	08-02-1983	
			DE	3071232 D1	19-12-1985	
			EP	0024875 A2	11-03-1981	
			ES	494364 D0	16-04-1981	
			ES	8103986 A1	01-07-1981	
			GR	69913 A1	21-07-1982	
			IL	60870 A	30-12-1983	
			JP	56033009 A	03-04-1981	
			PT	71714 A ,B	01-09-1980	
			ZA	8005084 A	31-03-1982	
DE 19812591	A	30-09-1999	DE	19812591 A1	30-09-1999	
			EP	0945403 A1	29-09-1999	
			US	6096226 A	01-08-2000	